

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173447

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 151/06	J D H			
B 3 2 B 17/10				
25/14				
27/08		8413-4F		
27/30	D	8115-4F		

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-264126	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月27日	(72) 発明者	西 栄一 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社玉川分室内
(31) 優先権主張番号	特願平5-270773	(72) 発明者	杉谷 和俊 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社玉川分室内
(32) 優先日	平5(1993)10月28日	(72) 発明者	賀屋 政徳 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 旭 硝子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性含フッ素ポリマーおよびそれを用いた積層体

(57) 【要約】

【構成】ポリフッ化ビニリデンに、グラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基を有するグラフト性化合物をグラフト化してなる接着性含フッ素ポリマー、およびそれを用いた積層体。

【効果】含フッ素ポリマーを含む種々の材料に対して強固な接着力を有し、かつ含フッ素ポリマーの優れた特性を有する接着性含フッ素ポリマーであり、種々の含フッ素ポリマーと他の材料との積層用の接着剤として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリフッ化ビニリデンに、該ポリフッ化ビニリデンとグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有するグラフト性化合物をグラフトしてなる接着性含フッ素ポリマー。

【請求項2】グラフト性化合物が、 α 、 β 不飽和二重結合を末端に有する有機基、パーオキシ基、およびアミノ基から選ばれる結合性基とカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、および加水分解性シリル基から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する化合物である、請求項1の接着性含フッ素ポリマー。

【請求項3】請求項1または2の接着性含フッ素ポリマーを使用して、他の含フッ素ポリマーを基材に接着することを特徴とする接着方法。

【請求項4】請求項1または2の接着性含フッ素ポリマーの層、および、その層に接触した他のポリマーからなる樹脂層、とを有する積層体。

【請求項5】ポリフッ化ビニリデン、該ポリフッ化ビニリデンとグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有するグラフト性化合物、およびラジカル発生剤を、ラジカルが発生する温度下で熔融混合して、ポリフッ化ビニリデンにグラフト性化合物をグラフトすることを特徴とする接着性含フッ素ポリマーの製造方法。

【請求項6】ポリフッ化ビニリデン、該ポリフッ化ビニリデンとグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有するグラフト性化合物、およびラジカル発生剤を、成形機中でラジカルが発生する温度下で熔融混合して、ポリフッ化ビニリデンにグラフト性化合物をグラフトするとともに、グラフト化されたポリフッ化ビニリデンを成形することを特徴とするグラフト化された含フッ素ポリマーの成形方法。

【請求項7】ポリフッ化ビニリデン、該ポリフッ化ビニリデンとグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有するグラフト性化合物、およびラジカル発生剤を、共押出し成形機中でラジカルが発生する温度下で熔融混合して、ポリフッ化ビニリデンにグラフト性化合物をグラフトするとともに、グラフト化されたポリフッ化ビニリデンを他の材料と共押出し成形して積層体を製造することを特徴とするグラフト化されたポリフッ化ビニリデンの層を有する積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、種々の有機材料や無機材料からなる基材に対して強固に接着しうる接着性ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFという）、およびそれを用いた積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】含フッ素ポリマーは耐薬品性、耐候性、表面特性等に優れるため幅広い分野で用いられている。

含フッ素ポリマーの用途の1つとして積層体がある。たとえば、含フッ素ポリマーのフィルムなどを金属やガラス等の無機材料や合成樹脂類等の有機材料からなる基材の表面に積層して基材を被覆する、表面被覆材としての用途が知られている。

【0003】しかし、含フッ素ポリマーは本来低接着性の材料であり、含フッ素ポリマーのフィルムなどを直接基材に積層しても充分な接着強度が発揮されないことが多い。また、ある程度の接着力があっても基材の材料の種類により接着力はばらつきやすく、接着性の信頼性が不十分であることが多かった。

【0004】含フッ素ポリマーを基材に接着するための接着剤が知られている。しかし、このような接着剤は含フッ素ポリマーに比較して耐薬品性や耐水性が不十分であることが多く、含フッ素ポリマーを用いた積層体の問題発生の原因となることが少なかった。さらに、接着剤を使用するためには含フッ素ポリマーの表面処理やプライマーの使用が必要とされることも多かった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、接着性の良好な含フッ素ポリマーの提供を目的とする。本発明はまた、この接着性含フッ素ポリマーを種々の有機材料や無機材料からなる基材に積層してなる積層体、この接着性含フッ素ポリマーを接着剤として用いて他の含フッ素ポリマーを種々の基材に積層してなる積層体、などのこの接着性含フッ素ポリマーを用いた積層体の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、接着性含フッ素ポリマー、接着性含フッ素ポリマーの製造方法、およびそれを用いた積層体などに関する下記の発明である。

【0007】PVDFに、該PVDFとグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有するグラフト性化合物をグラフトしてなる接着性含フッ素ポリマー。

【0008】上記の接着性含フッ素ポリマーを使用して、他の含フッ素ポリマーを基材に接着することを特徴とする接着方法。

【0009】上記の接着性含フッ素ポリマーの層、および、その層に接触した他のポリマーからなる樹脂層、とを有する積層体。

【0010】PVDF、該PVDFとグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有するグラフト性化合物、およびラジカル発生剤を、ラジカルが発生する温度下で熔融混合して、PVDFにグラフト性化合物をグラフトすることを特徴とする接着性含フッ素ポリマーの製造方法。

【0011】PVDF、該PVDFとグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有するグラフト性化合物、およびラジカル発生剤を、成形機中でラジ

カルが発生する温度下で熔融混合して、PVDFにグラフト性化合物をグラフトするとともに、グラフト化されたPVDFを成形することを特徴とするグラフト化された含フッ素ポリマーの成形方法。

【0012】PVDF、該PVDFとグラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有するグラフト性化合物、およびラジカル発生剤を、共押し出し成形機中でラジカルが発生する温度下で熔融混合して、PVDFにグラフト性化合物をグラフトするとともに、グラフト化されたPVDFを他の材料と共押し出し成形して積層体を製造することを特徴とするグラフト化されたPVDFの層を有する積層体の製造方法。

【0013】本発明に用いられるグラフト化前のPVDFは、主鎖に結合した水素原子がフッ素原子に比較して比較的不安定でラジカル等の作用により炭素原子から引き抜かれやすいという特性を有している。水素原子が引き抜かれた炭素原子のラジカルにはグラフト性化合物の結合性基が結合し、グラフト化が起こる。本発明においてはグラフトしたグラフト性化合物が接着性を付与する官能基を有していることより、PVDFに接着性が付与される。

【0014】含フッ素ポリマーにグラフト化が可能な結合性基を有する化合物をグラフトさせること自体は公知である。たとえば、架橋性基を有する化合物をグラフトした後架橋を行って架橋された含フッ素ポリマーを製造することが知られている。

【0015】特開平2-115234号公報には、PVDFにビニルトリメトキシシランをパーオキシドの作用の下にグラフト化した後水で架橋し、架橋PVDFを製造することが記載されている。しかし、架橋前のグラフト化PVDFが接着性を有し他の材料との接着に用いることについては知られていない。

【0016】本発明に用いられるグラフト化前のPVDFとしては、フッ化ビニリデンの単独重合体または各種オレフィンやフルオロオレフィンとの共重合体などが好ましい。共重合可能なオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン等の α -オレフィン、フッ化ビニル、(パーフルオロブチル)エチレンなどの不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン、アルキルビニルエーテルや(フルオロアルキル)ビニルエーテルなどのビニルエーテル類、(フルオロアルキル)メタクリレートや(フルオロアルキル)アクリレートなどの(メタ)アクリレート類など、種々のモノマーを使用できる。

【0017】さらに、これらとともに第3のモノマーとして、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)などの重合性不飽和基に水素原子を有しないモノマーも併用できる。

【0018】上記のような好ましい共重合体であり、かつモノマーがフッ素原子を含まないモノマーである場合、PVDF中の含フッ素モノマーの重合した重合単位

の割合は、全重合単位に対して50モル%以上が好ましい。含フッ素モノマーの重合単位の割合がこれよりも低い場合、PVDF特有の耐薬品性、耐候性、表面特性などの特性が低下しやすい。

【0019】PVDFの分子量は特には限定されず、室温で液状の低分子量物から高分子量のエラストマーや熱可塑性樹脂の範囲において使用できる。好ましくは室温で固体の重合体であり、それ自体熱可塑性樹脂、エラストマーなどとして使用できるものが好ましい。なお、重合体の製造に際しては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の従来公知の各種重合方法はすべて採用できる。

【0020】PVDFは熱可塑性で容易にフィルムやシートに成形できる。しかも強度などの機械的物性に優れ、耐薬品性、耐候性、表面特性なども良好である。後述のようにグラフト性化合物をグラフトしてもこれらの特性は維持され、加えてグラフト化による接着性の向上も顕著である。

【0021】PVDFにグラフト性化合物をグラフトすることにより、従来、接着が充分でない材料や接着が不可能であった材料に対しても大きな接着力を有するグラフト化されたPVDFが得られる。グラフト性化合物における結合性基はPVDFにグラフト化を可能とする基である。このような結合性基としては、たとえば、ラジカルの会合または付加に関与する不飽和もしくは飽和の炭化水素基、求核反応に関与するアミノ基やフェノール性水酸基などがある。また、ラジカルを発生しやすい基、たとえばパーオキシ基やアゾ基であってもよい。好ましい結合性基は、炭素-炭素不飽和結合を有する基(特に α 、 β 不飽和二重結合を末端に有する有機基)、パーオキシ基、およびアミノ基である。

【0022】接着性を付与する官能基としては、反応性や極性を有する基でグラフト化されたPVDFに接着性を与えうる基である。グラフト性化合物中にはこのような官能基を1分子中に2個以上存在していてもよい。また2以上の官能基は互いに異なっていてもよい。

【0023】このような官能基としては、たとえば、カルボキシル基、1分子中の2つのカルボキシル基が脱水縮合した残基(以下、カルボン酸無水物残基という)、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、エステル基、酸アミド基、アルデヒド基、アミノ基、加水分解性シリル基、シアノ基などがある。

【0024】接着性を付与する官能基として好ましいものは、カルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、および加水分解性シリル基である。特に、カルボン酸無水物残基がもっとも好ましい。

【0025】グラフト性化合物としては、上記のように α 、 β 不飽和二重結合を末端に有する有機基、パーオキシ基、およびアミノ基から選ばれる結合性基とカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、および加

水分解性シリル基から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する化合物が好ましい。そのうちでも不飽和ポリカルボン酸無水物がもっとも好ましく、次いで、不飽和カルボン酸、エポキシ基含有不飽和化合物、加水分解性シリル基含有不飽和化合物、エポキシ基含有パーオキシ化合物などが好ましい。

【0026】不飽和ポリカルボン酸無水物としては、たとえば、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などがある。不飽和カルボン酸としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などがある。

【0027】エポキシ基含有不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどがある。

【0028】加水分解性シリル基含有不飽和化合物としては、ビニル基、アリル基、メタクリロイロキシアルキル基、アクリロイロキシアルキル基などの不飽和基含有有機基1個とアルコキシ基やアシル基などの加水分解性基2~3個がケイ素原子に結合した化合物が好ましい。不飽和基含有有機基1個と少なくとも1個、好ましくは2~3個の加水分解性基がケイ素原子に結合している場合は、残りの基はメチル基などの低級アルキル基であることが好ましい。

【0029】具体的な加水分解性シリル基含有不飽和化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シランなどがある。

【0030】パーオキシ化合物としては、ジアシルパーオキシド類、ケトンパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、パーオキシカーボネート類などでかつ上記のような官能基を有する化合物がある。パーオキシ化合物としては特に後述の重合体型のグラフト性化合物が好ましい。

【0031】上記以外のグラフト性化合物としては、たとえば、以下のような不飽和化合物がある。アリルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどの水酸基を有する不飽和化合物。アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル。アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミドなどの不飽和酸アミド。アリルアミン、メチルアミノエチルメタクリレート、 γ -ブチルアミノエチルメタクリレート、アミノスチレン

などの不飽和アミン。シアノアクリレート、シアノメタクリレートなどのシアノ基を有する不飽和化合物。アクロレイン、クロトンアルデヒドなどの不飽和アルデヒド。

【0032】前記のようにグラフト性化合物は不飽和基含有化合物以外に、ラジカルの会合または付加に参与する飽和の炭化水素基を有する化合物、求核反応に参与するアミノ基やフェノール基などを有する化合物でもよい。このようなタイプのグラフト性化合物としては、たとえば、以下のような化合物がある。

【0033】ヘキサメチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどの2以上のアミノ基を有する化合物やアミノ基と他の官能基を有する化合物。

【0034】グラフト性化合物としては、また、パーオキシ基やアミノ基などの結合性基と接着性を付与する官能基とを有する重合体であってもよい。たとえば、 γ -ブチルパーオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートなどの重合性の不飽和パーオキシド、および、カルボキシシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、加水分解性シリル基などを有する重合性不飽和化合物、との共重合体がグラフト性化合物として使用できる。重合性の不飽和アミンと上記のような官能基を有する重合性不飽和化合物とを共重合させた共重合体も同様に使用できる。

【0035】グラフト化するために使用するグラフト性化合物の量は、PVDF100重量部に対して0.01~100重量部が適当であり、0.1~20重量部が好ましい。重合体型グラフト性化合物の場合はさらに多量に使用できるが、50重量部程度を上限とすることが好ましい。重合体型以外のグラフト性化合物のより好ましい使用量は0.5~10重量部である。グラフト性化合物の使用量が余り少ないと充分な接着性を有するPVDFが得られ難く、また余り多いと含フッ素ポリマーの優れた特性が損なわれやすい。

【0036】PVDFにグラフト性化合物をグラフトする方法としては、ラジカル発生剤の存在化に両者を会合反応させる方法が好ましい。ただし、パーオキシ基を有する化合物などのラジカル発生性のグラフト性化合物を用いる場合には必ずしも他のラジカル発生剤の使用を要しない。ラジカル発生剤の使用量は、特に限定されないが、グラフト性化合物1重量部に対し0.1~10重量部が適当である。

【0037】グラフト化は、以下の反応機構により達成されると推測される。まず、ラジカル発生剤から発生するラジカルがPVDFから水素原子を引き抜くことによりPVDFラジカルが発生する。また、ラジカル発生剤

から発生するラジカルがグラフト性化合物に付加するかまたはグラフト性化合物から水素原子を引き抜くことによりラジカルが発生する。そしてこれら両者のラジカルが会合することによりグラフト化が達成される。また、PVDFラジカルがグラフト化する化合物の不飽和炭化水素基に直接付加することによってもグラフト化が達成される。この他、種々の反応機構によりグラフト化が起こりうると考えられる。

【0038】グラフト化反応は、PVDFとグラフト性化合物とを、およびラジカル発生剤が必要な場合はさらにラジカル発生剤とを、ラジカル発生温度下に熔融混合して行うのが好ましい。場合によっては溶剤を使用してPVDF溶液とし、この溶液中でグラフト化反応も行いうる。もっとも好ましくは押出し成形機や射出成形機などの中で熔融混練しながらグラフト化反応を行う方法である。グラフト化されたPVDFはペレットなどの成形材料となしうる。また、押出し成形機などの成形機中でグラフト化を行い、引き続き成形を行って成形物ともなしうる。

【0039】グラフト化反応に使用されるラジカル発生剤は分解温度が120～350℃の範囲にあり、グラフト化反応温度下の半減期が1分前後のものが好ましい。

【0040】具体的には、たとえば、ベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキシン-3, 1, 4-ビス(トープチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルパーオキシド、トープチルパーアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(トープチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(トープチルパーオキシ)ヘキサン、トープチルパーベンゾエート、トープチルパーフェニルアセテートなどが好ましい。

【0041】また、前記重合性の不飽和パーオキシドとしては、同様に、その共重合体中におけるパーオキシ基の分解温度が120～350℃の範囲にあり、グラフト化反応温度下の半減期が1分前後のものが好ましい。

【0042】具体的な重合性の不飽和パーオキシドとしては、たとえば、トープチルパーオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、トープチルパーオキシアクリルカーボネート、トープチルパーオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、トープチルパーオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、クミルパーオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、p-イソプロピルミルパーオキシアクリロイルオキシエチルカーボネートなどが好ましい。

【0043】本発明の接着性含フッ素ポリマーは、成形材料として種々の成形物の製造に使用できる。この際、接着性含フッ素ポリマーには、その性能を損なわない範囲で、無機質粉末、ガラス繊維、炭素繊維、金属酸化

物、あるいはカーボンなどの種々の充填剤を配合できる。充填剤以外に、顔料、紫外線吸収剤、その他用途に応じて任意の添加剤も混合できる。添加剤以外にまたブレンド樹脂を製造するために他のフッ素樹脂や熱可塑性樹脂などの樹脂も配合できる。これら配合剤はまたグラフト化反応系内に配合し、配合剤の存在下にグラフト化反応も行いうる。

【0044】本発明の接着性含フッ素ポリマーを成形材料として用いて、射出成形、押出し成形、共押出し成形、インフレーション成形、コーティング、金型等を用いるインサート成形などの従来公知の成形方法により、成形物を製造できる。また共押出し成形により積層体を製造することもできる。また、フィルムやシートを製造し、このフィルムやシートを他の成形物と積層して積層体を製造できる。

【0045】本発明の接着性含フッ素ポリマーは、より好ましくは、PVDFのグラフト化と成形とをほぼ同時に行う方法により成形物とされる。前記のように、射出成形、押出し成形、共押出し成形、インフレーション成形を行う際、成形機の樹脂溶融混練部分でPVDFのグラフト化を行い、引き続き成形を行うことにより接着性含フッ素ポリマーの成形物が得られる。成形物としてはフィルムやシートなどの積層体を製造するための材料として使用できる成形物が好ましい。このフィルムやシートを他の成形物と積層して積層体を製造できる。

【0046】本発明の接着性含フッ素ポリマーはその接着性を利用した積層体の製造に用いられることがもっとも好ましい。積層体を製造する方法としては共押出し成形により成形と同時に積層体を製造する方法が好ましい。この際上記のようにPVDFのグラフト化と共押出し成形とをほぼ同時に行う方法の使用が好ましい。このグラフト化と同時の共押出し成形により、本発明の接着性含フッ素ポリマーの層を有する積層フィルム、積層シート、積層チューブ、積層パイプなどの積層体が1工程で得られる。

【0047】本発明における積層体は、本発明の接着性含フッ素ポリマーの層を少なくとも1層有する積層体であり、かつ本発明の接着性含フッ素ポリマーの層に接触する層の少なくとも1つの層は本発明の接着性含フッ素ポリマーの層以外の層(以下基材の層という)である。

【0048】基材の材料は特に限定されず種々の有機材料や無機材料からなる。好ましくは、種々の樹脂からなり、特に押出し成形などの溶融成形が可能な熱可塑性樹脂からなる。基材の材料は本発明の接着性含フッ素ポリマー以外の含フッ素樹脂や含フッ素エラストマーなどでもよい。特に溶融成形が可能な含フッ素樹脂や含フッ素エラストマーが好ましい。

【0049】本発明における積層体は、本発明の接着性含フッ素ポリマーの特徴を充分に発揮し得る積層体であることが好ましい。すなわち、本発明の接着性含フッ素

ポリマーは含フッ素樹脂や含フッ素エラストマーに対して接着性を有するとともに、他の樹脂などの材料に対しても接着性を有するという特徴を有する。

【0050】したがって、たとえば、本発明の接着性含フッ素ポリマー層をX層、本発明の接着性含フッ素ポリマー以外の含フッ素樹脂や含フッ素エラストマーの層をY層、これら以外の樹脂からなる層をZ層とすると、Y/X/Zなる構成の層間接着性の優れた積層体が得られる。また、Y/Xなる構成の積層体はXなる層の接着性を利用して種々の基材や物品の表面被覆材として使用で

きる。たとえばフィルム状のこの表面被覆材は、種々の材質からなる表面を有する基材の表面に加熱加圧などにより積層せうる。さらに、本発明の接着性含フッ素ポリマーがグラフト化前のPVDFと同様な高い物性を有している場合はX/Zなる構成の積層体も有用である。

【0051】本発明における積層体の具体例としては、たとえば、PVDF/グラフト化PVDF/ナイロンなる構成の積層チューブがある（ただし、PVDF層が内層）。この積層チューブは共押し成形により1工程で製造できる。この積層チューブは、PVDF内層により耐薬品性などの化学的物性に優れ、ナイロン外層とグラフト化PVDF接着層により強度等の物理的物性に優れ、しかもガソリンのしみ出しが少ないという特徴を有する。したがって、この積層チューブは自動車用の液体燃料輸送チューブとしてきわめて優れた特性を有する。

【0052】本発明の接着性含フッ素ポリマー層が接触する基材は上記樹脂に限られず、たとえば、金属シート、ガラスシート、セラミックスシートなどの無機材料からなる基材でもよい。また、樹脂塗装金属シートなどの複合基材などでもよい。また、本発明の接着性含フッ素ポリマーは溶液や粉体で用いて基材に塗装することもできる。

【0053】前記のように、架橋性基として加水分解性シリル基を有する不飽和化合物をPVDFにグラフトし、次いで水で架橋を行うことが知られている。しかし、架橋されたPVDFは接着性が低く、また架橋度の高いPVDFは押し出し成形などの熔融成形が困難である。

【0054】したがって本発明においては、グラフト性化合物における官能基が架橋性を有するものである場合、グラフト化された含フッ素ポリマーは架橋性官能基の架橋が進み接着性や成形性が失われる前に成形や積層が行われる必要がある。グラフト化された含フッ素ポリマーのフィルムやシートも、架橋性官能基の架橋が進み接着性が失われる前に積層が行われる必要がある。最終的な接着、成形、積層などが行われた後では架橋性官能基による架橋が進んでもよい。

【0055】本発明における積層体は、PVDFや接着性含フッ素ポリマーの層を表面に有する積層体が好ましい。これらの含フッ素ポリマーの表面層の存在により、

耐薬品性、耐溶剤性、耐油性、ガスバリア性、撥水性、撥油性、耐候性、耐腐食性、防水性、防汚性などの含フッ素ポリマーの特性が基材表面に付与される。

【0056】

【実施例】本発明を以下実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0057】[実施例1] 3層共押し機を用いて、内層/中間層/外層なる構成で、内径が6mm、内層/中間層/外層の厚さがそれぞれ0.4mm/0.2mm/0.6mmである積層チューブを成形した。

【0058】内層を形成するシリンダーにPVDFを供給し、外層を形成するシリンダーにナイロン12（宇部興産（株）製）を供給した。中間層を形成するシリンダーにはPVDFの粉末100部（重量部、以下同じ）、無水マレイン酸1.1部、およびジクミルパーオキシド0.2部の混合物を供給し、シリンダーの熔融ゾーンで220℃、滞留時間1分で反応させてグラフトポリマーを形成し、シリンダーの輸送ゾーンに移送させた。PVDF、グラフトポリマー、およびナイロン12の輸送ゾーンにおける加工温度をそれぞれ220℃、220℃、220℃とし、共ダイの温度は220℃とした。

【0059】得られた積層チューブの剥離強度を測定したところ、PVDF層とグラフトポリマー層の間では材料破壊を起こし、グラフトポリマー層とナイロン12層の間では4.5kg/cmであった。

【0060】[実施例2] 3層共押し機を用いて、内層/中間層/外層なる構成で、内径が6mm、内層/中間層/外層の厚さがそれぞれ0.4mm/0.2mm/0.6mmである積層チューブを成形した。

【0061】内層を形成するシリンダーにPVDFを供給し、外層を形成するシリンダーにPBT（東レ（株）製、商品番号：1401X07）を供給した。中間層を形成するシリンダーにはPVDFの粉体100部、無水マレイン酸1.5部、およびセブチルヒドロパーオキシド0.2部の混合物を供給し、シリンダーの熔融ゾーンで220℃、滞留時間1分で反応させてグラフトポリマーを形成し、シリンダーの輸送ゾーンに移送させた。PVDF、グラフトポリマー、およびPBTの輸送ゾーンにおける加工温度をそれぞれ220℃、220℃、260℃とし、共ダイの温度は240℃とした。

【0062】得られた積層チューブの剥離強度を測定したところ、PVDF層とグラフトポリマー層の間では材料破壊を起こし、グラフトポリマー層とPBT層の間では4.0kg/cmであった。

【0063】[実施例3] 2層共押し機を用いて、内層/外層なる構成で、内径が6mm、内層/外層の厚さがそれぞれ0.3mm/0.6mmである積層チューブを成形した。

【0064】内層を形成するシリンダーにPVDFの粉体100部、ビニルトリメトキシシラン1.2部、および

11

ジクミルパーオキシド1、2部の均一な混合物を供給し、シリンダの溶融ゾーンで220℃、滞留時間1分で反応させてグラフトポリマーを形成し、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。外層を形成するシリンダに実施例1に用いたものと同じナイロン12を供給し、グラフトポリマーおよびナイロン12の輸送ゾーンにおける加工温度をそれぞれ220℃、240℃とし、共ダイの温度は240℃とした。

【0065】この積層チューブの剥離強度を測定したところ剥離強度は5.5kg/cmであり、また、浸せき試験剥離強度は4.9kg/cmであった。

【0066】〔実施例4〕2層共押出し機を用いて、内層/外層なる構成で、内径が6mm、内層/外層の厚さがそれぞれ0.3mm/0.6mmである積層チューブを成形した。

【0067】あらかじめ、ト-ブチルパーオキシメタクリロキシエチルカーボネート0.9部、スチレン23部、およびグリシジルメタアクリレート10部の混合物に重合開始剤であるベンゾイルパーオキシド0.2部を加え、60～65℃で重合を行って重合体（以下パーオキシ重合体Aという）を製造した。

【0068】内層を形成するシリンダにPVDFの粉体100部とパーオキシ重合体A33部の均一な混合物を供給し、シリンダの溶融ゾーンで220℃、滞留時間1分で反応させてグラフトポリマーを形成し、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。外層を形成するシリンダに実施例1に用いたものと同じナイロン12を供給し、グラフトポリマーおよびナイロン12の輸送ゾーンにおける加工温度をそれぞれ220℃、240℃とし、共ダイの温度は240℃とした。

【0069】この積層チューブの剥離強度を測定したところ、剥離強度は4.8kg/cmであり、また、浸せき試験剥離強度は4.5kg/cmであった。

【0070】〔実施例5〕PVDFの粉体100部、無水マレイン酸1.5部、およびジクミルパーオキシド1.5部をあらかじめ均一に混合し、2軸の押出し機を用いて220℃、滞留時間1分で熔融混合することにより無水マレイン酸がグラフトしたグラフトポリマーを得た。このグラフトポリマーを220℃でプレスして厚さ0.1mmのフィルムを成形した。一方、ナイロン12パウダー（東レ（株）製、商品番号：5016XHP）のパウダーを240℃でプレス成形して厚さ0.1mmのナイロンフィルムを製造し、このナイロンフィルムと上記グラフトポリマーのフィルムを温度220℃でプレスして積層フィルムを作製した。

【0071】この積層フィルムの剥離強度は6.5kg/cmであった。また、浸せき試験剥離強度は6.1kg/cmであった。

【0072】〔実施例6〕フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体〔フッ化ビニリデン/ヘキサ

12

フルオロプロピレン=95/5（モル比）]の粉体100部、グリシジルメタクリレート1.0部、およびジクミルパーオキシド1.5部をあらかじめ均一に混合し、2軸の押出し機を用いて、180℃、滞留時間1分で熔融混合してグリシジルメタクリレートがグラフトしたポリマーを得た。このグラフトポリマーを120℃でプレスして0.1mmのフィルムを作製した。このグラフトポリマーのフィルムと実施例5のものと同じナイロンフィルムを120℃で積層して2層の積層フィルムを作製した。

【0073】この積層フィルムの剥離強度は4.6kg/cmであった。また、浸せき試験剥離強度は4.2kg/cmであった。

【0074】〔実施例7〕フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体〔フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン=95/5（モル比）]の100部、無水マレイン酸1.0部、およびジクミルパーオキシド1.5部をあらかじめ均一に混合し、2軸の押出し機を用いて、180℃、滞留時間1分で熔融混合して押出し、無水マレイン酸がグラフトされたグラフトポリマーからなる厚さ0.1mmのフィルムを得た。このグラフトポリマーのフィルムを実施例6のものと同じナイロン12のフィルムに120℃で積層し2層の積層フィルムを得た。

【0075】この積層フィルムの剥離強度は4.2kg/cmであった。また、浸せき試験剥離強度は3.9kg/cmであった。

【0076】〔実施例8〕実施例5で使用了PVDFをグラフト化する原料組成物を用いて、押出し成形機を用い実施例5と同じグラフト化～成形条件でグラフト化ポリマーの厚さ0.2mmのフィルムを製造した。このグラフト化されたPVDFのフィルムをガラスシートに220℃で溶融させ積層した。この積層体の剥離強度は5kg/cmであった。

【0077】〔実施例9〕実施例2で使用了PVDFをグラフト化する原料組成物を用いて、押出し成形機を用い実施例2と同じグラフト化～成形条件でグラフト化ポリマーの厚さ1mmのフィルムを製造した。このグラフト化されたPVDFのフィルムをステンレス（SUS-304）板上に220℃で溶融させ積層した。この積層体の剥離強度は4.8kg/cmであった。

【0078】〔比較例1〕実施例5でPVDFをそのまま用いる以外は実施例5と同様にしてPVDF/ナイロン12の構成を有する積層体を得た。この積層体の剥離強度は0.1kg/cmであった。

【0079】〔比較例2〕実施例8でポリフッ化ビニルをそのまま用いる以外は実施例8と同様にしてポリフッ化ビニル/ナイロン12の構成を有する積層フィルムを得た。このフィルムの剥離強度は0.1kg/cmであった。

【0080】

【発明の効果】本発明により得られる積層体は、強固な接着力と含フッ素ポリマーの優れた特性を有し、各種の積層フィルム、積層チューブや金属、セラミクス、コン

クリート等の被覆による耐薬品性、耐溶剤性、耐油性、ガスバリア性、撥水性、撥油性、耐候性、耐腐食性、防水性、防汚性等の付与、無機材料と有機材料との接着等により広い産業分野で使用可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 08 F 259/08

// B 32 B 15/08

識別記号

MQJ

102 B 7148-4F

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 斉藤 正幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内